

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-249341

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087
G03G 9/097
G03G 9/08

(21)Application number : 10-066046

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1998

(72)Inventor : TOMITA MASAMI
FUSHIMI HIROYUKI
WATANABE YOICHIRO
SHIRAJISHI KEIKO

(54) NONMAGNETIC ONE-COMPONENT DEVELOPING COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color toner to be used for a nonmagnetic one-component developing device and to provide a color toner which has good and stable developing property even when the toner is stirred for a long time, and which has good fixing property, gloss, transparency and release property without applying a fixing oil on a fixing device.

SOLUTION: This color toner for nonmagnetic one-component development essentially consists of at least a binder resin, a coloring agent, a wax and a charge controlling agent. The glass transition temp. (T_g) of the toner is 62° C. The starting temp. (T_{1/2}) of flowing the half amt. of the toner is 110 to 130° C, and T_{1/2} and the melting point (Wmp) of the wax have the relation of (T_{1/2})-(Wmp)=5 to 20° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-249341

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	P I	
G 0 3 G	9/09		G 0 3 G	9/08
	9/087			3 6 1
	9/097			3 2 1
	9/08			3 3 1
				3 4 6
				3 6 5
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平10-68046			
(22) 出願日	平成10年(1998) 3月3日			
(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号			
(72) 発明者	宮田 正実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内			
(72) 発明者	伏見 寛之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内			
(72) 発明者	渡辺 陽一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内			
(74) 代理人	弁理士 武井 秀彦			
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非磁性一成分現像用カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 非磁性一成分現像装置に用いられるカラートナーにおいて、長期の保管においても、良好で安定した現像性を有し、かつ、定着装置に定着オイルを塗布することなく良好な定着性、光沢性、透明性、離型性を有するカラートナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス、帯電制御剤を主成分とする非磁性一成分現像用カラートナーにおいて、前記トナーのガラス転移温度 (T_g) が 62°C 以上であり、かつトナーの $1/2$ 流出開始温度 ($T_{1/2}$) が $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ であって、かつ前記ワックスの融点 (W_{mp}) との関係が以下の関係になることを特徴とする、非磁性一成分現像用カラートナー。

$$(T_{1/2}) - (W_{mp}) = 5 \sim 20^{\circ}\text{C}$$

(2)

特開平11-249341

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス、帯電制御剤を主成分とする非磁性一成分現像用カラートナーにおいて、前記トナーのガラス転移温度（ T_g ）が62℃以上であり、かつトナーの1/2流出開始温度（ $T_{1/2}$ ）が110～130℃であって、かつ前記ワックスの融点（ W_{mp} ）との関係が以下の関係になることを特徴とする、非磁性一成分現像用カラートナー。

$(T_{1/2}) - (W_{mp}) = 5 \sim 20^\circ\text{C}$

【請求項2】 前記結着樹脂として、THF不溶分が5wt%以下のポリエステルまたは／およびポリオール樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の非磁性一成分現像用カラートナー。

【請求項3】 前記帯電制御剤として、サリチル酸誘導体の金属塩を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の非磁性一成分現像用カラートナー。

【請求項4】 前記カラートナーが、母体着色粒子の表面に外添加剤で被覆されており、外添加剤として疎水性のシリカおよび酸化チタンを合わせ含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1に記載の非磁性一成分現像用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非磁性一成分現像用カラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いたハードコピーの技術は、白黒からフルカラーへの展開が急速になりつつあり、フルカラーの市場は特に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーまたはそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を行なうものである。

【0003】その一般的な方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行ない、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。このような、複数回の現像を行ない、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性はさきわめて重要な要素である。すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射をできる限り抑え、過度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現範囲の広いカラートナーでなければならない。

2

【0004】一方、カラートナーの定着に用いられる定着装置は、表面離型性の良い優れた材料を用いたローラーなどを用いるものの、ローラーなどの表面にオイルを塗布したものが殆どである。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するためのスペースが必要となり、定着装置が大型化する等の問題がある。

【0005】一般にカラートナーの定着にオイルを使用する理由は以下のとおりである。すなわち、カラートナーは白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱溶解性を増し、低粘度化して光沢や透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用いたトナーは、熱溶解時の分子間凝集力が低下しやすくなるため、定着ローラー通過時に熱ローラーへのトナーの付着性が増して、高温オフセット現象が発生する。したがって、この高温オフセットを防止するために、定着ローラーにオイルを塗布して、定着ローラーへのトナーの付着性を低減することが一般的である。

【0006】また、定着ローラーにオイルを塗布しない、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般的にワックスをトナー中に分散させることが提案されている。しかし、カラートナーの場合、前述のように、低粘度化したトナーからワックスが十分に染み出す必要があり、オフセットを防止することが困難である。また、白黒プリント用の黒トナーのように、高粘性のトナーの場合には、トナーの熱溶解時の分子間凝集力が高いため、ワックスが少量染み出すことでオフセットが防止できるが、十分なトナーの溶解は行なわれておらず、光沢や透明性が不十分である。

【0007】一方、現像に関しては、小型化、軽量化などに優れ、キャリアを用いなくて済む非磁性一成分現象が提案されている。この現像方式においては、現像ローラーへのトナーの捕給性や現像ローラーのトナー保持性は悪いため、現像ローラーへトナーを強制的に擦りつけたり、ブレードにより現像ローラー上のトナー量を規制したりする。その結果、現像ローラーへトナーがフィルミングしやすくなり、現像ローラーの寿命が短くなったり、トナーの帯電量が不安定になるという問題が生じる。また、これにより良好な現像が行なわれなくなる。したがって、非磁性一成分現像用のカラートナーにおいては、一般のカラートナーに必要とされる特性に加え、現像ローラーへのトナーのフィルミングなどの発生が無いことが必要となる。

【0008】特公平8-12475号公報には、エーテル化ジフェノール成分、炭化水素基置換された2価のカルボン酸または、その誘導体、3価以上のポリカルボン酸または／およびポリオール類、またはその誘導体成分から成り、見掛け粘度、DSC吸熱ピークを限定したポリエステル樹脂を用いたカラートナーが記載されており、特開昭51-144625号公報には、軟化点80

(3)

特開平11-249341

4

3
 ～150℃のポリエステル樹脂と、分子重500～2000の固形シリコンワニスの樹脂混合物に一定の顔料を加えたマゼンタトナーが記載されており、特開平5-158281号公報には、結着樹脂の分散液の懸濁7～30%のトナーが記載されており、前記結着樹脂は弱く架橋した樹脂を使用したものであるが、オイルレス定着で耐オフセット性は不十分であるという問題点が挙げられる。

【0009】また、特開平5-158282号公報には、フタル酸系の2価の芳香族系酸成分、トリメリット酸系の酸成分、コハク酸系の酸成分、エーテル化ジフェノール類から合成された、OH価：10～20、Mw：13000～20000、Mn：5000～8000、Mw/Mn=2～3、5のポリエステル樹脂を含有するカラートナーおよびカラー画像形成方法が記載されているが、オイルレス定着で耐オフセット性は不十分であるという問題点が挙げられ、特開平7-219274号公報にはポリオレフィンワックスと、顔料の含水ペーストを顔料分散用樹脂溶液中に混入後、加熱処理された顔料分散樹脂を含有し、結着樹脂と顔料分散樹脂のSP値の差が1.5～0.5であるカラートナーが記載されており、これはポリオレフィンワックスの結着樹脂中への高分散化を狙っているものであるが、オイルレス性を付与するために、ポリオレフィンワックスの効果のみを期待するのでは十分ではないという問題点が挙げられる。

【0010】また、特開平7-311479号公報には、特開平7-219274号公報記載のトナーを用いる定着ローラーに、表面層にフッ素樹脂で被覆された弾性層を用いることが記載されており、これは、ポリオレフィンワックスの結着樹脂中への高分散化を狙ったものであるが、オイルレス性を付与するために、ポリオレフィンワックスの効果のみを期待するのでは、十分ではないという問題点が挙げられる。また、特開平7-333903号公報には、Mn：2500～3500、Mw：5万～30万のTHF（テトラヒドロフラン）不溶分を含有しないポリエステル樹脂を含有するトナーが記載されているが、微量の定着オイルを必要としており、オイルレス化は不十分という問題点が挙げられる。

【0011】また、特開平7-333904号公報には、ワックスおよびTHF不溶分15～40%で、多価アルコール成分を限定したポリエステル樹脂を用い、結着樹脂とワックスの屈折率の差を限定したものが記載されているが、THF不溶分が多く、高い光沢を得ることが困難という問題点が挙げられる。また、特開平8-50367号公報には、ワックス含有トナーにおいて、ワックスの分子重が350～850と900～4000の各々の範囲に極大値を有し、Mn：350～4000、Mw：200～4000のエステルワックス含有トナーが記載されているが、ワックスの特性を限定するだけでは、十分なオイルレス性は得られないという問題点が挙

げられる。

【0012】また、特開平8-50368号公報には、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50～95重量%エステルワックスに含有したワックスを含有するトナーが記載されているが、ワックスの特性を限定するだけでは、十分なオイルレス性は得られないという問題点が挙げられる。また、特開平3-39971号公報には、トルエン不溶分を含まず、分子重500～2000と1万～10万の範囲にピークを有し、Mw：1万～8万、Mn：1500～8000でMw/Mn>3の樹脂含有カラートナーが記載されているが、十分なオイルレス性は得られないという問題点が挙げられる。また、特開平4-57062号公報には、フロースター溶融粘度10'ポアズの軟化温度が90～120℃で、Mw：1.5万～5万、Mn：2000～10000でMw/Mn=5～15の樹脂含有カラートナーが記載されているが、十分なオイルレス性は得られないという問題点が挙げられる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、一成分現像装置に用いられるカラートナーにおいて、長期の損耗においても、良好で安定した現像性を有し、かつ、定着装置に定着オイルを塗布することなく良好な定着性、光沢性、透明性、離型性を有するカラートナーを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば第一に、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス、帯電制御剤を主成分とする非磁性一成分現像用カラートナーにおいて、前記トナーのガラス転移温度（Tg）が62℃以上であり、かつトナーの1/2流出開始温度（T1/2）が110～130℃であって、かつ前記ワックスの融点（Wmp）との関係が以下の関係になることを特徴とする、非磁性一成分現像用カラートナーが提供される。

$(T1/2) - (Wmp) = 5 \sim 20^{\circ}\text{C}$

第二に、上記第一に示す結着樹脂として、THF（テトラヒドロフラン）不溶分が5wt%以下のポリエステルまたは/およびポリオール樹脂を含有することを特徴とする非磁性一成分現像用カラートナーが提供される。第三に、上記第一に示す帯電制御剤として、サリチル酸誘導体の金属塩を用いることを特徴とする非磁性一成分現像用カラートナーが提供される。第四に、上記第一に示すカラートナーが、母体着色粒子の表面に外添加剤で被覆されており、外添加剤として疎水性のシリカおよび酸化チタンを合わせ含有することを特徴とする非磁性一成分現像用カラートナーが提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を具体的に示す。電子写真方式におけるカラー画像を得るための加熱定着ローラーやベルトを用いた加圧定着方式において、

(4)

特開平11-249341

5

本発明者らが検討の結果、本発明の構成から成るカラートナーを用いることにより、定着ローラーなどにオイルの塗布を行わなくても十分な耐オフセット性、透明性、光沢性を得ることが可能となり、かつ、一成分現像装置における、長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られた。

【0016】トナーのガラス転移温度（ T_g ）が62℃以上であり、かつトナーの1/2流出開始温度（ $T_{1/2}$ ）が110～130℃であって、かつ前記ワックスの融点（ W_{mp} ）との関係が（ $T_{1/2}$ ）-（ W_{mp} ）=5～20℃であることにより、上記定着に関する特性と、一成分現像装置における安定した現像性が、両立できる。トナーのガラス転移温度（ T_g ）が62℃以上であることにより、一成分現像装置における、長期の攪拌においてもトナーの変形、微粉化などの発生が無く、現像ローラーへのトナーのフィルミングやトナーを薄層化するためのブレード等の部材への融着が防止できる。

【0017】さらに、トナーの1/2流出開始温度（ $T_{1/2}$ ）が110～130℃であって、かつ前記ワックスの融点（ W_{mp} ）との関係が（ $T_{1/2}$ ）-（ W_{mp} ）=5～20℃と、両者の熱特性の関係を近づけることにより、トナー中でのワックスの分散が良好になり、一成分現像装置における長期の攪拌においてもトナーの表面からワックスが染み出したり、ワックスが剥離することが防止され、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着が防止できることが明らかになった。これは、トナーを混練する際に、トナー中でのワックスが分散される過程において、ワックスの融点が低すぎる場合には、ワックスが溶融しすぎることによって、せん断力がかかりにくくなり、十分なワックスの分散がなされなくなるものと考えられる。逆に、ワックスの融点が高すぎる場合には、定着時にワックスが十分にトナー表面に染み出しにくくなって、耐オフセット性が得られなくなる。また、トナーの1/2流出開始温度（ $T_{1/2}$ ）が110～130℃であることにより、カラートナーとして必要な透明性、光沢性を得ることが可能となる。

【0018】なお、トナーの1/2流出開始温度（ $T_{1/2}$ ）は、以下のように測定した。すなわち、高架式フローテスタ（CFT-500：島津製作所製）を用い、ダイス細孔の径1mm、加圧20Kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相*

$$\text{結着樹脂のTHF不溶分} = \frac{W4 - [W3 + (W2 - W1)]}{W1 - W0} \times 100 \text{ (wt\%)}$$

【0023】結着樹脂としては、特に、ポリエステル樹脂および/またはポリオール樹脂が定着性、ワックス分散の点から用いられることが好ましい。本発明に用いられるものとして以下のものが特に好ましい。【ポリエ

6

* 当する温度を示す。また、トナーのガラス転移温度（ T_g ）とワックスの融点（ W_{mp} ）は、以下のように測定した。すなわち、理学電機製のRigaku THERMO FLEX TG8110型により昇温速度10℃/minの条件で測定し、発熱曲線の主体極大ピークを融点とする。

【0019】また、本発明のトナーに用いられるワックスは、上記関係を満たすものであれば、いずれのものでも使用できる。具体的には以下のようなものが挙げられる。マイクロワックス、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどが使用できるが、これらに限られたものではない。

【0020】また、結着樹脂として、THF不溶分が5wt%以下のポリエステルまたは/およびポリオール樹脂を含有することで、トナー中でワックスの分散がより均一になり、耐オフセット性、カラートナーとして必要な透明性、光沢性を得ることが可能となり、さらに現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着が防止できるなど、定着に関する特性と、一成分現像装置における安定した現像性が、両立できることが明らかになった。

【0021】なお、結着樹脂のTHF不溶分は、以下のとおりの測定を行なった。すなわち、100ml共栓角付三角フラスコ（W0g）に結着樹脂約1g（W1g）、ろ過助剤約5g（W2g）を計量し、混合後THF60mlを加え、密栓後室温にて3時間溶解（抽出）させる。除湿恒量したろ紙（定性ろ紙NO2、9cm、135℃にて2時間乾燥後アルミホイルに包みデシケター内で冷却したもの）（W3g）を吸引ろ過器付ブナ型ロートに少量のTHFを用い密着させ、上記調整した試料をろ別する。試料容器は洗い落とし、ろ過に供する。ろ紙上の試料を約100mlのTHFで洗い、前記アルミホイル上にろ紙ごと試料がのこらぬように移し、135℃に調整された循環式定温空気乾燥機内で2時間乾燥後、デシケター内で室温まで冷却し、重量測定（W4g）を行なう。下式により、結着樹脂のTHF不溶分を計算する。

【0022】

【数1】

テル樹脂]

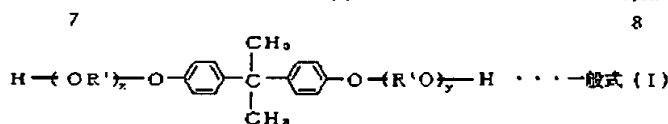
【0024】

【化1】

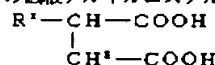
50

(5)

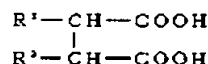
特開平11-249341



(式中R'は炭素数2～4のアルキレン基であり、x、yは正の整数であり、その和の平均値は2～16である。)で示されるジオール成分と、2価以上の多価カルボン酸、その無水物およびその低級アルキルエステル*



【0026】



※ ※ 【化3】

...一般式 (III)

(式中R¹、R²は炭素数4～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸、もしくはその無水物を含有する酸成分、もしくはトリメリット酸か、その無水物も含有する酸成分とを縮重合して得られるポリエステル樹脂である。

【0027】また、前記一般式 (I) (III) の残余成分としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、およびそれらの無水物およびそれらの低級アルキルエステル等の化合物が使用できる。また、前記一般式 (I) (III) で示される化合物として、n-ドデセニルこはく酸、n-ドデシルこはく酸、n-ブチルこはく酸、イソドデセニルこはく酸、イソオクチルこはく酸等のこはく酸誘導体が挙げられ、特にこれらのものを用いると、トナーとしての低温時の定着性が十分で、さらに光沢も向上する。

【0028】また、前記一般式 (I) で示されるジオールの例としては、ポリオキシプロピレン (2, 2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエステル (2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (16)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、等が挙げられる。なお、ジオール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ化合物を、約5モル%以下使用することもできる。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、またはそれらのエーテル化ポリヒドロキシル化合物等。上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で180～250℃の温度で縮重合することによって製造することができる。

【0029】また、ポリオール樹脂は、各種のタイプのもので使用できるが本発明に用いられるものとして特に、以下のものが好ましい。即ち、特に、ポリオール樹

※ ちなる群から選ばれる下記一般式 (II) また (II)

【0025】

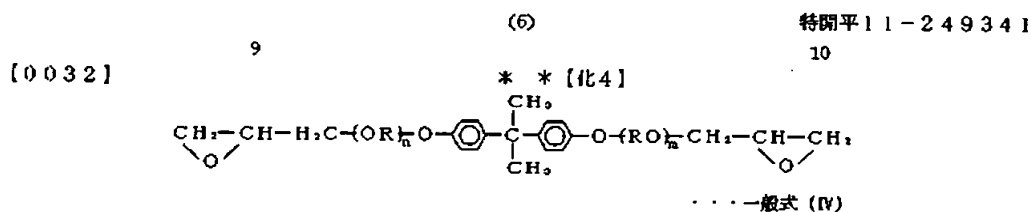
【化2】

...一般式 (II)

脂として、①エポキシ樹脂と、②2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、③エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、④エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。さらにまた、①のエポキシ樹脂は、数平均分子量の相異なる少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。このポリオール樹脂は良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。

【0030】本発明に用いられるエポキシ樹脂は好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。エポキシ樹脂は安定した定着特性や光沢を得るために、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360～2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000～10000であることが好ましい。さらに低分子量成分が20～50wt%、高分子量成分が5～40wt%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり分子量360よりさらに低分子の場合は、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。また、高分子量成分が多すぎたり分子量1000よりさらに高分子の場合には、光沢が不足したり、さらには定着性の悪化の可能性がある。

【0031】本発明で用いられる化合物として、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては以下のものが例示される。即ち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよびこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に下記一般式 (IV) で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。



(ここでRは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

また、n、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であって

n+m=2~6である。)

【0033】また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10~40wt%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないとカールが増すなどの不具合が生じ、またn+mが7以上であったり量が多すぎると光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水系を分子中に一個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペラジンなどが挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸などが挙げられる。

【0034】本発明の主眼はエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料の組合せが可能ではある。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物をジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジチオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で多価フェノール類と多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0035】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水系を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノールとしてはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としてはオルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(α -メチル- α -

(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0036】また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなるので、好ましくは、非架橋、もしくは弱い架橋(THF不溶分5wt%以下)とすることが好ましい。

【0037】本発明に用いられる結合樹脂は、主として前記記載のものに加えて以下のものなどを添加することもできる。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

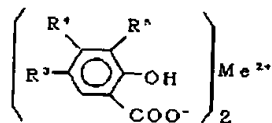
【0038】また、特に帯電制御剤として、一成分現像装置における現像ローラー上での均一なトナーの薄層を得つつ、安定した帯電特性を得るために、下記に示すサ

11

リチル酸誘導体の金属塩を用いることが好ましい。

【0039】

【化5】



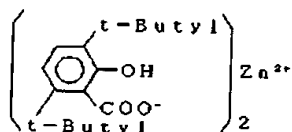
(但し、式中、R¹、R²およびR³は水素原子または炭素数1～10のアルキル基あるいはアリル基であるが、特に水素原子または炭素数1～6のアルキル基あるいはアリル基が望ましい。ここでR¹、R²およびR³は同時に同じであっても異なっても良い。また、Meは亜鉛、ニッケル、コバルト、銅およびクロムから選ばれるいずれかの金属である。)

【0040】また、この化合物は、Clark, J., L. Kao, H (1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2151に記載された方法によって容易に合成することができる。例えば、溶媒中に2モルのサリチル酸ナトリウム塩(サリチル酸誘導体のナトリウム塩を含む)と、1モルの塩化亜鉛とを添加し混合し、加温して攪拌することにより亜鉛塩として得ることができる。この金属塩は白色を呈する結晶であり、トナーバインダー中に分散させた場合にも着色を示さないものである。金属塩が亜鉛塩以外のものについても、上記の方法に準じて製造することができる。この化合物の配合量は結着樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部好ましくは0.5～5重量部程度である。

【0041】なお、この化合物の具体例としては、つぎに示すもの等が挙げられる。

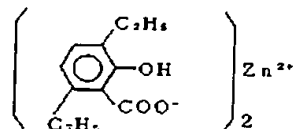
【0042】

【化6】



【0043】

【化7】



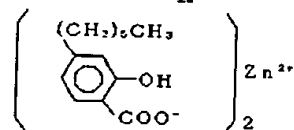
【0044】

【化8】

(7)

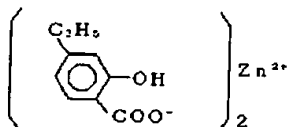
特開平11-249341

12



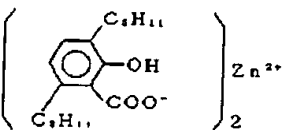
【0045】

【化9】



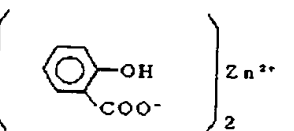
【0046】

【化10】



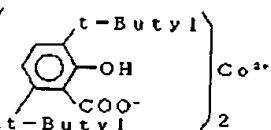
【0047】

【化11】



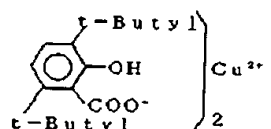
【0048】

【化12】



【0049】

【化13】



【0050】更に、理由は定かではないが、トナー母体着色粒子の表面に疎水性のシリカおよび酸化チタンを被覆することで、トナーに十分な流動性と安定した帯電性を付与することが可能となり、十分な現象特性を付与す

(8)

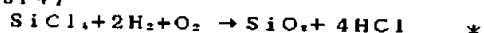
特開平11-249341

13

ることが可能となる。まず、本発明に用いられるシリカとしては、一般に、湿式法もしくは乾式法で生成されたものが挙げられるが、特に乾式法（ケイ素化合物の蒸気相酸化）により生成されたいわゆるヒュームドシリカと称されるものが、流動性の面から好ましい。これは、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素雰囲気中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式を下記に示す。

【0051】

【化14】



AEROSIL (日本エアロジル社)	130
AEROSIL (日本エアロジル社)	200
AEROSIL (日本エアロジル社)	300
AEROSIL (日本エアロジル社)	380
AEROSIL (日本エアロジル社)	TT600
AEROSIL (日本エアロジル社)	MOX 80
AEROSIL (日本エアロジル社)	MOX170
AEROSIL (日本エアロジル社)	COK 84
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	M-5
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	MS-7
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	MS-75
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	HS-5
Ca-O-SiL (CABOT Co.)	EH-5
Wacker HDK N20 (WACKER-CHEMIE GMBH 社)	V1S
Wacker HDK N20 (WACKER-CHEMIE GMBH 社)	N20E
Wacker HDK N20 (WACKER-CHEMIE GMBH 社)	T30
Wacker HDK N20 (WACKER-CHEMIE GMBH 社)	T40

【0054】また、シリカ微粉末を疎水化処理するのは、シリカ微粉末の表面を、シラン系化合物等で表面処理することで可能となる。すなわち、シリカ微粉末に結合している水酸基にシラン化合物を反応させ、水酸基をシロキシル基等に置換することであり、したがって、疎水化度とは疎水化前に存在した水酸基のうち上記反応により消失した水酸基の割合と換言することができる。疎水化処理はシリカ微粉末にジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザン、アルキルトリハロゲン化シラン等を高温下で反応させることにより行なわれる。

【0055】また、前記シリカ微粉末の“疎水化度”は、次の方法により測定することができる。200mlのビーカーに水50mlを入れ、さらに0.2gのシリカ微粉末を添加する。そして、マグネットスターラーでゆるやかに攪拌しつつ、滴下時に先端が水中に浸漬されたピュレットからメタノールを加え、浮かんでいるシリカ微粉末が沈み始め、完全に沈んだときの滴下メタノールのml数を読み、疎水化度 = { 滴下メタノールのml数 / (50 + 滴下メタノールのml数) } × 100 (%) から求められる。メタノールはこの場合界面活性

14

*【0052】また、この製造工程において例えば、塩化アルミニウムまたは、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含される。その粒径は平均の一次粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが望ましく、特に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0053】本発明に好ましく用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

30 剤の役割をし、メタノールの滴下に伴って浮いているシリカ微粉末がメタノールを介して水中に分散するので、疎水化度の値が大きいくほどシリカ微粉末の疎水化度は高い。また、トナーに対するシリカ微粉末の添加量は0.1~2.0重量部、特に0.2~1.0重量部が好ましい。

【0056】本発明で用いられる酸化チタン微粒子としては、硫酸法と塩素法により製造されたものがあり、ルチル型、アナターゼ型、アモルファスおよびその混合型全てが使用可能である。酸化チタン微粒子の具体例としては、P-25 (デグッサ社製) ; IT-S、IT-P、B、IT-PC (いずれも出光興産社製) ; R-820、R-830、R-680、CR-50、CR-60、A-100、A-220 (いずれも石原産業社製) ; JA-1、JA-2、JR、JRNC、JR600E、MT-150W、MT-500B、MT-600B (いずれもテイカ社製) ; STT-30A (チタン工業社製) 等が挙げられる。なお、使用される酸化チタン微粒子としては、0.01~1μmの範囲の粒径のものが適切であり、特に好ましくは0.01~0.5μmの粒径のものである。疎水化処理については、シリカと同様

15

である。また、トナーに対する酸化チタン微粒子の添加量は0.1～2.0重量部、特に0.2～1.0重量部が好ましい。

【0057】次に、着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック色のトナーを得ることが可能な染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ランブブラック、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、等の染料など、従来公知のいかなる染料をも単独あるいは混合して使用し得る。これらの着色剤の使用量は結着樹脂に対して、通常1～30重量％、好ましくは3～20重量％である。

【0058】また、本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～10 μ m程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させトナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、これよりも大粒径の場合には画像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる場合がある。

【0059】また、本発明のトナーに用いられる帯電制御剤は、前述のサリチル酸誘導体の金属塩を用いることが特に好ましいが、必要に応じてカラートナーの色調を損なうことのない透明もしくは白色の物質を添加して、トナーの帯電性を安定的に付与することができる。具体的には、有機ホウ素塩類、含フッ素四級アンモニウム塩類、カリックスアレン系化合物等が用いられるが、これらに限られるものではない。また、外添加剤として、トナーの流動性を向上させる目的で、本発明に用いられる疎水性のシリカおよび酸化チタンの他に、アルミナ、更に必要に応じて脂肪酸金属塩類やポリブタ化ビニリデン等を添加しても良い。

【0060】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特性測定は以下のとおりに行なった。

①オフセット未発生温度範囲

リコー製カラー複写機ブリテール550を用いて、転写紙（リコー製タイプ6000-70W）に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色および中間色として、レッド、ブルー、グリーンから成るベタ画像を単色で、1.0 \pm 0.1mg/cm²のトナーが現像されるように調整を行ない、定着ユニットを改造し、定着ローラーの温度が可変となるように調整を行なって、オフセットの発生しない濃度を測定した。なお、定着ローラーには、オイルを塗布しない条件で評価を行なった。

【0061】②光沢度

上記単色画像サンプルにおいて、定着ローラー表面温度＊

（実施例1）

・結着樹脂1

(9)

特開平11-249341

16

＊が160℃のときのサンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角度60°により計測した。この光沢度は、値の高い程、光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては、過度な光沢が好まれ、10～30％程度が好ましい。

【0062】③ヘイズ度

上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー製のOHPシート（タイプPPC-DX）を用い、定着ローラー表面温度が160℃のときのサンプルのヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューターHGM-2DP型により測定した。このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHPシートを用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30％以下が好ましく、特に20％以下である場合が好ましい。

【0063】④現像ローラー上トナー特性

（評価装置）図1に示す現像装置（現像ローラー（2）は表層としてシリコン樹脂を主成分とし、本現像ローラーに当接するポリウレタン材質から成るトナー供給ローラー（3）、更に本現像ローラーに当接するウレタン材質から成るブレード（4）を、図1に示すように設定した）にトナーを供給する。図1において、1は潜像担持体（ベルト感光体）、2は現像ローラー、2-1は芯金、2-2は樹脂コート層、3はトナー供給部材、4は現像剤塗布ブレード、5はアジテーターおよび6は現像領域である。

【0064】④-1 帯電量 ④-2 トナー付着量
出口側にフィルター層を具備したファラデーケージを介して、現像ローラー上のトナーを吸引し、ファラデーケージ内にトラップされたトナーの比電荷を測定する吸引法比電荷測定装置により、帯電量の測定を行なう。また、同時にトラップされたトナーの重量と、吸引された現像ローラーの面積との関係から、トナー付着量を算出する。また、これらの特性の適正な値は、現像ローラーと感光体の線速（比）などで異なるが、一般には以下のとおりであり、特に多数枚のプリントによる現像ローラーの長期損耗によっても安定していることが、現像されるトナー量が安定化する観点から好ましい。

帯電量 絶対値で10～25 (μ C/g)

付着量 0.5～1.5 (mg/cm²)

【0065】④-3 トナー薄層性

現像ローラー上トナーの薄層性は目視による観察を行なった。また、現像ローラーの長期損耗後に現像ユニットを分解し、トナーを除去後、現像ローラー上のトナーのフィルミング状態、現像剤塗布ブレードへのトナーの固着状態を目視により観察した。

【0066】

(10)	特開平11-249341
17	18
(ポリエステル樹脂: THF不溶分6wt%)	80重量部
・結着樹脂2	
(スチレン-アクリル共重合体: THF不溶分5wt%)	20重量部
・ワックス	
(マイクロワックス: 融点(Wmp) = 100℃)	4重量部
・帯電制御剤	
(含フッ素4級アンモニウム塩化合物)	3重量部
・着色剤	
<イエロートナー用>	
ジスアゾ系イエロー顔料(C.I.Pigment Yellow17)	5重量部
<マゼンタトナー用>	
キナクリドン系マゼンタ顔料(C.I.Pigment Red122)	4重量部
<シアントナー用>	
銅フタロシアニンブルー顔料(C.I.Pigment Blue15)	2重量部
<ブラックトナー用>	
カーボンブラック	5重量部
【0067】上記の材料を各色ごとにブレンダーで充分混合したのち、100~110℃に加熱した2本ロールによって溶融混練した。混練り物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下のとおりであった。(体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-1により計測した。)	* ックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(Tg)は64℃であり、1/2流出開始温度(T1/2)は、118℃であった。
イエロー: 7.8(μm)、マゼンタ: 7.9(μm) シアン: 7.5(μm)、ブラック: 8.1(μm) 更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.7重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラ*30	【0068】得られたトナーを、リコー製マイリコピーM-5の改造機にセットし、現像ローラー上のトナー層の特性評価を行なった。なお、現像ローラー上のトナー層は均一で、3万枚プリント後においても変化が無く、帯電量とトナー付着量の変化も少なかった。
	【0069】更に、前記記載の方法により、オフセット未発生温度範囲、光沢度、ヘイズ度の評価を行なったところ、いずれも良好な結果を得た。なお、評価結果の要約を表1に示す。
	【0070】
(実施例2)	
・結着樹脂	
(ポリエステル樹脂: THF不溶分3wt%)	100重量部
・ワックス	
(ポリエチレンワックス: 融点(Wmp) = 101℃)	5重量部
・帯電制御剤	
(含フッ素4級アンモニウム塩化合物)	3重量部
・着色剤は実施例1と同じ	
【0071】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。	* ックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(Tg)は65℃であり、1/2流出開始温度(T1/2)は、114℃であった。
イエロー: 7.7(μm)、マゼンタ: 8.2(μm) シアン: 7.8(μm)、ブラック: 7.9(μm) 更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.8重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラ*40	【0072】更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、実施例1と同様良好な結果を得た。評価結果の要約を表1に示す。
	【0073】
(実施例3)	
・結着樹脂	
(ポリエステル樹脂: THF不溶分1wt%)	100重量部
・ワックス	
(ポリプロピレンワックス: 融点(Wmp) = 120℃)	5重量部

(11)

特開平11-249341

19

20

・帯電制御剤

(サリチル酸誘導体金属塩：化合物例4)

3重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0074】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：8.9(μm)、マゼンタ：8.6(μm)

シアン：8.8(μm)、ブラック：8.5(μm)

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性酸化チタン1.0重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、*10

*ブラックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(T_g)は63℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、128℃であった。更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、実施例1と同様良好な結果を得た。評価結果の要約を表1に示す。

【0075】

(実施例4)

・結着樹脂

(ポリオール樹脂：THF不溶分2wt%)

100重量部

・ワックス

(ポリエチレンワックス：融点(Wmp)=110℃)

3重量部

・帯電制御剤

(サリチル酸誘導体金属塩：化合物例1)

4重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0076】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.9(μm)、マゼンタ：8.1(μm)

シアン：7.8(μm)、ブラック：8.3(μm)

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.6重量部と疎水性酸化チタン

0.6重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、※

※イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(T_g)は64℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、119℃であった。更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、実施例1と同様良好な結果を得た。評価結果の要約を表1に示す。

【0077】

(実施例5)

・結着樹脂

(ポリエステル樹脂：THF不溶分0wt%)

100重量部

・ワックス

(ポリエチレンワックス：融点(Wmp)=113℃)

5重量部

・帯電制御剤

(サリチル酸誘導体金属塩：化合物例5)

3.5重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0078】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：8.3(μm)、マゼンタ：8.1(μm)

シアン：8.2(μm)、ブラック：8.0(μm)

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.7重量部と疎水性酸化チタン

0.6重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、★40

★イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(T_g)は63℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、120℃であった。更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、実施例1と同様良好な結果を得た。評価結果の要約を表1に示す。

【0079】

(比較例1)

・結着樹脂

(ポリエステル樹脂：THF不溶分10wt%)

100重量部

・ワックス

(パラフィンワックス：融点(Wmp)=85℃)

5重量部

・帯電制御剤

(含フッ素4級アンモニウム塩化合物)

3重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0080】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.3(μm)、マゼンタ：7.5(μm)

シアン：7.8(μm)、ブラック：7.9(μm)

(12)

特開平11-249341

21

22

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性酸化チタン0.9重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度(T_g)は59℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、108℃であった。更に、実施例1と同様*

*の評価を行なったところ、3万枚プリント後において、現像ローラーにトナーがフィルミングし、現像剤塗布ブレードにトナーが固着し、帯電量とトナー付着量が低下し、トナーの薄層が不均一化した。評価結果の要約を表1に示す。

【0081】

(比較例2)

・結着樹脂

(ポリオール樹脂：THF不溶分0wt%)

100重量部

・ワックス

(エステル系ワックス：融点(W_mp)=83℃)

4重量部

・帯電制御剤

(サリチル酸誘導体金属塩：化合物例2)

3.5重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0082】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.9(μm)、マゼンタ：7.7(μm)

シアン：7.8(μm)、ブラック：7.9(μm)

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.7重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。本トナーのガラス転移温度※

※(T_g)は65℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、136℃であった。更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、3万枚プリント後において、現像ローラーにトナーがフィルミングし、現像剤塗布ブレードにトナーが固着し、帯電量とトナー付着量が低下し、トナーの薄層が不均一化した。評価結果の要約を表1に示す。

【0083】

(比較例3)

・結着樹脂

(ポリエステル樹脂：THF不溶分3wt%)

100重量部

・ワックス

(ポリプロピレンワックス：融点(W_mp)=135℃)

5重量部

・帯電制御剤

(含フッ素4級アンモニウム塩化合物)

3重量部

・着色剤は実施例1と同じ

【0084】上記の材料を実施例1と同様に処理を行ない、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.9(μm)、マゼンタ：7.7(μm)

シアン：8.3(μm)、ブラック：7.9(μm)

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.6重量部と疎水性酸化チタン0.6重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナー

を得た。本トナーのガラス転移温度(T_g)は64℃であり、1/2流出開始温度(T_{1/2})は、125℃であった。更に、実施例1と同様の評価を行なったところ、定着ローラーにトナーがオフセットした。評価結果の要約を表1に示す。

【0085】

【表1-1】